



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 49 308 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 49 308.8  
㉔ Anmeldetag: 27. 10. 1998  
㉕ Offenlegungstag: 4. 5. 2000

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 08 G 77/26**  
C 08 G 77/06  
C 09 K 3/10  
C 09 J 183/08  
C 09 D 183/08  
C 08 L 83/08  
C 09 K 3/18  
C 07 F 7/18  
C 09 C 3/12

DE 198 49 308 A 1

⑦① Anmelder:  
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

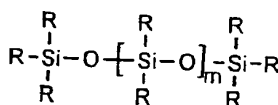
⑦② Erfinder:  
Standke, Burkhard, Dipl.-Chem. Dr., 79540 Lörrach, DE; Monkiewicz, Jaroslaw, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Frings, Albert-Johannes, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Laven, Ralf, Dipl.-Chem. Dr., 79739 Schwörstadt, DE; Edelmann, Roland, Dipl.-Chem., 79664 Wehr, DE; Jenkner, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Mack, Helmut, Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Barfurth, Dieter, 79618 Rheinfelden, DE; Horn, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

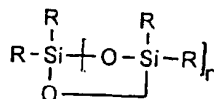
⑤④ Aminopropyl-funktionelle Siloxan-Oligomere

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere der allgemeinen Formeln I und II,

Verfahren zur Herstellung besagter Gemische sowie ihre Verwendung.



(I)



(II)

in denen die Substituenten R aus

(i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel  
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NHR}'$  oder  
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$  oder  
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ , worin R' eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet, und  
 (ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und  
 (iii) gegebenenfalls Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl- mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Aryl-Gruppen mit 6 bis 12 C-Atomen bestehen,  
 wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist und der Oligomerisierungsgrad für Verbindungen der allgemeinen Formel I im Bereich von  $2 < m < 30$  und der für Verbindungen der allgemeinen Formel II von  $3 \leq n \leq 30$  und der Quotient aus dem molaren Verhältnis Si/Alkoxy-Gruppierung  $\geq 0,5$  ist.

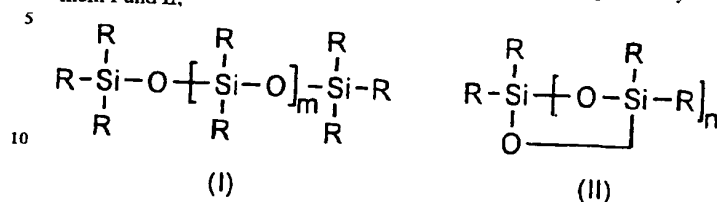
Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein spezielles

DE 198 49 308 A 1

# DE 198 49 308 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer der allgemeinen Formeln I und II,



in denen die Substituenten R neben Alkoxy-Gruppen aus organofunktionellen Gruppen bestehen, wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine organofunktionelle Gruppe gebunden ist.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung besagter Gemische sowie ihre Verwendung. Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer werden beispielsweise durch eine gezielte Hydrolyse bzw. Kondensation organofunktionaler Alkoxysilane erhalten. Ein besonderes Problem bei der Herstellung multifunktionaler Siloxan-Oligomerer stellt das stark unterschiedliche Hydrolyse- bzw. Kondensationsverhalten der einzelnen Organalkoxy- bzw. Organochlorsilane dar.

Aus EP 0 716 128 A2, EP 0 716 127 A2 sowie EP 0 675 128 A1 sind wäßrige Lösungen Amino-funktioneller und OH-Gruppen-enthaltender Organosilane bzw. Organosiloxane bekannt. Diese Organosilansysteme sind praktisch vollständig hydrolysiert.

Aus EP 0 518 057 A1 und DE 196 24 032 A1 gehen Gemische kettenförmiger und cyclischer Vinyl- sowie Alkyl-funktioneller Siloxan-Oligomerer hervor, die im übrigen Alkoxygruppen tragen. Solche Gemische werden beispielsweise zur Hydrophobierung von mineralischen Oberflächen und pulverförmigen Stoffen sowie als Vernetzungsmittel für thermoplastische Polyolefine eingesetzt.

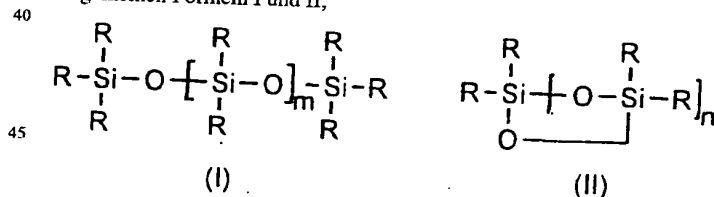
Aus einer älteren deutschen Patentanmeldung mit der Nr. 198 34 990.4 sind Gemische kettenförmiger und cyclischer Acryl- oder Methacryloxypropyl-Gruppen enthaltender Siloxan-Oligomerer zu entnehmen.

Solche Siloxan-Oligomergemische können beispielsweise zur Oberflächenbehandlung von mineralischen Oberflächen oder pulverförmigen Stoffen, wie z. B. Titandioxid, Talkum, Ton, Kieselsäuren, Quarz, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bentonit, Montmorillonit, Glimmer (Muskovitglimmer), Calciumcarbonat (Kreide, Dolomit), eingesetzt werden. Auch als Haftvermittler in z. B. kaolingefüllten Gummicomounds werden besagte Siloxan-Oligomergemische eingesetzt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere organofunktionelle Siloxan-Oligomergemische, insbesondere auf Basis Amino-funktioneller Verbindungen, bereitzustellen.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Überraschender Weise wurde gefunden, daß man ein Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer der allgemeinen Formeln I und II,



in denen die Substituenten R aus

- (i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NHR}'$  oder  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$ , worin R' eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet, und
- (ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und
- (iii) gegebenenfalls Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl- mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Aryl-Gruppen mit 6 bis 12 C-Atomen bestehen,

wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist und der Oligomerisierungsgrad für Verbindungen der allgemeinen Formel I im Bereich von  $2 < m < 30$  und der für Verbindungen der allgemeinen Formel II von  $3 \leq n \leq 30$  und der Quotient aus dem molaren Verhältnis Si/Alkoxy-Gruppierung  $\geq 0,5$  ist, durch eine gezielte Umsetzung erhalten kann, indem man als Komponente A mindestens ein Aminopropylfunktionelles Trialkoxysilan oder ein Aminopropyl-funktionelles Methylalkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente B mindestens ein Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenyltrialkoxysilan und/oder Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkylmethyldialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenylmethyldialkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente C ein Tetraalkoxysilan einsetzt, die Komponenten A, gegebenenfalls B und gegebenenfalls C nacheinander oder in Mischung unter Einsatz von 0,6 bis 1,2 mol Wasser pro 1 mol Si und der 0,1- bis 5fachen Gewichtsmenge an Methanol und/oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alkoxysilane, bei einer Temperatur von 10 bis 95°C gezielt hydrolysiert bzw. kondensiert und anschließend das Produktgemisch unter Normaldruck bzw. unter vermin-

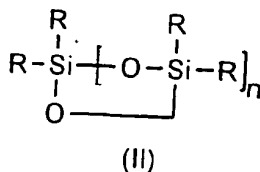
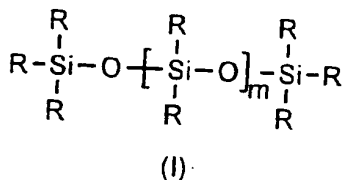
derdem Druck und einer Sumpftemperatur bis 120°C destillativ aufarbeitet. Geeigneterweise werden dabei der freie Alkohol und gegebenenfalls Reste der monomeren, nicht hydrolysierten Ausgangsstoffe aus dem Produkt entfernt. Somit kann ein weiteres Amino-funktionelles Siloxan-Oligomergemisch bereitgestellt werden. Es ist von besonderem Vorteil, daß die Hydrolyse bzw. Kondensation ohne einen systemfremden Zusatzstoff, beispielsweise einem Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysator, gezielt durchgeführt werden kann.

So erhaltene erfindungsgemäße Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere sind üblicherweise homogene, klare, farblose bis schwach gelb gefärbte, niedrigviskose, lagerstabile Flüssigkeiten und besitzen bevorzugt einen Flammpunkt > 100°C.

Durch die oben dargelegte Herstellweise kann man in vorteilhafter Weise erfindungsgemäße Siloxan-Oligomere erzeugen, welche bevorzugt eine statistische Verteilung verschiedenfunktioneller [-Si(R)(R)O-]-Einheiten besitzen.

Auch ist es vorteilhaft, daß der Siedepunkt der erfindungsgemäßen Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere in der Regel bei einer Temperatur > 200°C liegt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere der allgemeinen Formeln I und II,



in denen die Substituenten R aus

- (i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NHR}'$  oder  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ , worin R' eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet, und
- (ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und
- (iii) gegebenenfalls Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl- mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Aryl-Gruppen mit 6 bis 12 C-Atomen bestehen,

wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist und der Oligomerisierungsgrad für Verbindungen der allgemeinen Formel I im Bereich von  $2 < m < 30$  und der für Verbindungen der allgemeinen Formel II von  $3 \leq n \leq 30$  und der Quotient aus dem molaren Verhältnis Si/Alkoxy-Gruppierung  $\geq 0,5$  ist.

Erfindungsgemäße Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere weisen vorzugsweise einen Gehalt an Alkoxy-Gruppen von mehr als 0,1 Gew.-% und weniger als 30 Gew.-%, besonders vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der vorliegenden Siloxan-Oligomere, auf.

Vorzugsweise bestehen in einem erfindungsgemäßen Gemisch die Substituenten R aus (i) Aminopropyl-, Aminoethyl-, aminoethylaminopropyl-, Methylaminopropyl-, n-Butylaminopropyl-, n-Butylaminopropyl-, Cyclohexylaminopropyl- und/oder Phenylaminopropyl-Gruppen und (ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und (iii) gegebenenfalls Methyl-, Vinyl-, Ethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Octyl-, Hexadecyl- oder Phenyl-Gruppen.

Als Beispiele seien nachfolgend einige bevorzugte Systeme kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere aufgeführt: 3-Aminopropyl-*in*-Propyl-/Alkoxy-siloxane; N-Aminoethyl-3-aminopropyl-*in*-Propyl-/Alkoxy-siloxane; N-Butylaminopropyl-/Methyl-/Alkoxy-siloxane, wobei die Alkoxy-Gruppen bevorzugt Methoxy- oder Ethoxy-Gruppen sind, es können aber auch Ethoxy- und Methoxy-Gruppen nebeneinander vorliegen.

Ferner ist Gegenstand ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere durch gezielte Hydrolyse, wobei man als Komponente A mindestens ein Aminopropyl-funktionelles Trialkoxysilan oder ein Aminopropyl-funktionelles Methyltrialkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente B mindestens ein Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenyltrialkoxysilan und/oder Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkylmethyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenylmethyltrialkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente C ein Tetraalkoxysilan einsetzt, die Komponenten A, gegebenenfalls B und gegebenenfalls C nacheinander oder in Mischung unter Einsatz von 0,6 bis 1,2 mol Wasser pro 1 mol Si und der 0,1- bis 5fachen Gewichtsmenge an Methanol oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alkoxy-silane, bei einer Temperatur von 10 bis 95°C gezielt hydrolysiert sowie kondensiert und nachfolgend den eingesetzten sowie bei der Umsetzung freigewordenen Alkohol bei Normaldruck oder unter vermindertem Druck und einer Sumpftemperatur bis 120°C destillativ aus dem Produktgemisch entfernt.

Für die Herstellung erfindungsgemäßer Gemische kann man beispielsweise, aber nicht ausschließlich, von folgenden Verbindungen oder von Mischungen besagter Verbindungen ausgehen:

- Für Komponente A:

3-Aminopropyltrialkoxysilane, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, N-Aminoethyl-N-aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, N-Methyl-aminopropyltrialkoxysilane, N-n-Butyl-aminopropyltrialkoxysilane, N-Cyclohexylaminopropyltrialkoxysilane, N-Phenyl-aminopropyltrialkoxysilane, 3-Aminopropyl-methyltrialkoxysilane, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyltrialkoxysilane, N-Aminoethyl-N-aminoethyl-3-aminopropyl-methyltrialkoxysilane, N-Methylaminopropyl-methyltrialkoxysilane, N-n-Butyl-aminopropyl-methyltrialkoxysilane, N-Cyclohexylaminopropyl-methyltrialkoxysilane, N-Phenylaminopropyl-methyltrialkoxysilane.

- Für Komponente B:

Methyltrialkoxysilane, Ethyltrialkoxysilane, n-Propyltrialkoxysilane, Isobutyltrialkoxysilane, n-Octyltrialkoxysilane, Isobutyltrialkoxysilane, n-Octyltrialkoxysilane, Isooctyltrialkoxysilane, Hexadecyltrialkoxysilane, Phenyltrialkoxysilane, Vinyltrialkoxysilane.

- Für Komponente C:

5 Tetraalkoxysilane, wobei für zuvor genannte Alkoxygruppen Methoxy und Ethoxy bevorzugt sind.

Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt aus:

In der Regel legt man zunächst die Komponente A, gegebenenfalls Komponente B und gegebenenfalls Komponente C vor. Der Alkoxysilanmischung kann ein Löse- bzw. Verdünnungsmittel, beispielsweise Methanol oder Ethanol, zugegeben werden. Geeigneterweise gibt man ferner die für die Umsetzung berechnete Menge an Wasser zu, geeigneterweise unter guter Durchmischung, beispielsweise unter Rühren. Vor oder nach der Wasserzugabe kann man das Reaktionsgemisch erwärmen und nach der Umsetzung das so erhaltene Produktgemisch destillativ in besagter Weise aufarbeiten. Bevorzugt führt man die destillative Aufarbeitung der Produktmischung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 120°C unter Normaldruck und/oder vermindertem Druck durch.

15 Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man die Komponenten A, B und C vorzugsweise in einem molaren Verhältnis A : B : C von 1 : 0 : 0 bis 1 : 10 : 0, vorzugsweise von 1 : 0 : 0 bis 1 : 4 : 0, oder von 1 : 0 : 0 bis 1 : 0 : 10, vorzugsweise von 1 : 0 : 0 bis 1 : 0 : 4, oder von 1 : 0 : 0 bis 1 : 10 : 10, vorzugsweise von 1 : 0 : 0 bis 1 : 4 : 4, ein.

Ferner setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Alkoxysilane mit Methoxy- oder Ethoxy-Gruppen entsprechend dem als Löse- bzw. Verdünnungsmittel verwendeten Alkohole ein. Auch als Löse- bzw. Verdünnungsmittel verwendet man geeigneterweise Methanol oder Ethanol oder eine Mischung aus Methanol und Ethanol. Man kann aber auch andere Alkohole oder Alkoholmischungen verwenden.

20 Beim erfindungsgemäßen Verfahren führt man die Hydrolyse und Kondensation eingesetzter Alkoxysilane bevorzugt unter Normaldruck bei einer Temperatur von 10 bis 95°C, besonders vorzugsweise bei 60 bis 80°C, durch. Üblicherweise führt man die Umsetzung unter Normaldruck durch. Man kann die Umsetzung aber auch unter vermindertem Druck oder bei Überdruck durchführen. Geeigneterweise läßt man das Reaktionsgemisch über 2 bis 8 Stunden reagieren, bevor man mit der destillativen Aufarbeitung des Produktgemischs beginnt.

25 Nach destillativer Aufarbeitung enthält das erfindungsgemäße Produkt bevorzugt weniger als 5 Gew.-% der Komponenten A, B und C und insbesondere weniger als 1 Gew.-% an freien Alkoholen. Erfindungsgemäße Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer können vorteilhaft beispielsweise, aber nicht ausschließlich folgenden Verwendungen zugeführt werden:

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer als Mittel zur Oberflächenmodifizierung pulverförmiger Stoffe, zur Silanisierung von feinteiligen anorganischen Füllstoffen und Pigmenten, ferner zur Behandlung von mineralischen, organischen und metallischen Oberflächen, wie z. B. Beton, Aluminium, Stahl sowie Kunststoffe (u. a. PVC, PMMA, um nur einige zu nennen). So kann ein erfindungsgemäßes Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer in vorteilhafter Weise auch für Hydrophobierung von Oberflächen eingesetzt werden.

35 Ferner ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer als Haftvermittler in gefüllten thermoplastischen Compounds, z. B. HFFR-Compounds (Halogen Free Flame Retardants), zur Erzielung verbesserter mechanischer Festigkeit und verbesserter elektrischer Isoliereigenschaften.

40 Darüber hinaus ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer als Haftvermittler in Kleb- und Dichtstoffen zur Erzielung verbesserter Gebrauchseigenschaften, insbesondere kontrollierten Aushärtungsverhaltens, verbesserter mechanischer Festigkeit sowie verbesserter Feuchtigkeitsresistenz.

45 Auch ist Gegenstand die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer zur Modifizierung und Vernetzung organischer Harze, als Bindemittel in Farben und Lacken mit verbesserten Gebrauchseigenschaften sowie zur Beschichtung von Glasfasern, zur verbesserten Haftung dieser Glasfasern in damit verstärkten Kunststoffen und zur Erzielung verbesserter mechanischer Festigkeit.

50 Besonders vorteilhafte Eigenschaften der erfindungsgemäßen Siloxan-Oligomerengemische gegenüber standardmäßig eingesetzten monomeren aminofunktionellen Silanen sind der erhöhte Siedepunkt, der erhöhte Flammpunkt, der erniedrigte Dampfdruck, die verringerte Menge an freigesetztem Hydrolysealkohol während der Anwendung (VOC) sowie insbesondere die chemische "Multifunktionalität".

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

55

#### Beispiel 1

In einem 4-l-Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung werden 1791 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO) und 820,5 g n-Propyltrimethoxysilan (PTMO) vorgelegt. 216,0 g Wasser und 300,0 g Methanol werden gemischt und die Mischung über die Dosiervorrichtung innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich von Raumtemperatur auf ca. 70°C. Anschließend wird 5 Stunden bei ca. 65°C gerührt und destilliert. Erhalten werden 1924 g einer farblosen und klaren Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

60 Freies MeOH (gaschromatographisch): 0,3 Gew.-%  
Silicium: 20,8 Gew.-%  
Stickstoff: 6,9 Gew.-%  
Viskosität: 35 mPa · s (DIN 53 015)  
Flammpunkt: 115°C (DIN 51 755)  
Dichte: 1,103 g/ml (DIN 51 757)

Mittlere Molmasse (Gelpermationschromatographie): 1.000 g/mol

## Beispiel 2

In einem 2-l-Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung werden 246 g n-Propyltrimethoxysilan (PTMO) vorgelegt und auf 80°C erhitzt. 21,6 g Wasser und 144,2 g Methanol werden gemischt und über die Dosiervorrichtung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung verändert sich dabei nicht. Nach beendeter Zugabe des Wasser/Methanol-Gemisches wird 2 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend werden bei 80°C 667 g Ethyldiaminopropyltrimethoxysilan (DAMO) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Danach wird eine Mischung aus 43,2 g Wasser und 288,4 g Methanol über 30 Minuten zugegeben und die Reaktionsmischung 1 Stunde bei 80°C gerührt.

Das in der Reaktionsmischung enthaltene Methanol wird zunächst bei Atmosphärendruck (ca. 300 g über 3 Stunden) und der Rest dann unter Vakuum (Sumpftemperatur 70 bis 90°C, Druck von 450 auf 1 hPa fallend) über 3 Stunden abdestilliert. Es folgt noch eine Vakuum-Nachbehandlung über 1 Stunde bei 1 hPa und ca. 110°C Sumpftemperatur. Erhalten werden 690 g einer gelben, klaren Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Freies MeOH (gaschromatographisch): < 0,1 Gew.-%

Silicium: 17,3 Gew.-%

Stickstoff: 10,8 Gew.-%

Viskosität: 208 mPa · s (DIN 53 015)

Siedepunkt: 267°C (ASTM D-1120)

Flammpunkt: 136°C (DIN 51 755)

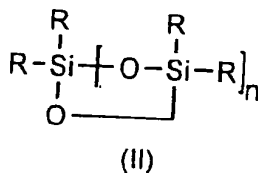
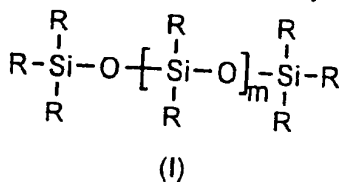
Dichte: 1,096 g/ml (DIN 51 757)

Gesamtchlorid-Gehalt: 88 mg/kg

Mittlere Molmasse (Gelpermationschromatographie): ca. 1.000 g/mol

## Patentansprüche

1. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer der allgemeinen Formeln I und II,



in denen die Substituenten R aus

- (i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NHR}'$  oder  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ , worin R' eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 12 C-Atomen, und  
(ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und  
(iii) gegebenenfalls Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl- mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Aryl-Gruppen mit 6 bis 12 C-Atomen bestehen,

wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist und der Oligomerisierungsgrad für Verbindungen der allgemeinen Formel I im Bereich von  $2 < m < 30$  und der für Verbindungen der allgemeinen Formel II von  $3 \leq n \leq 30$  und der Quotient aus dem molaren Verhältnis Si/Alkoxy-Gruppierung  $\geq 0,5$  ist.

2. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Alkoxy-Gruppen von mehr als 0,1 Gew.-% und weniger als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des vorliegenden Siloxan-Oligomerengemisches.

3. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R aus (i) Aminopropyl-, Aminoethylaminopropyl-, Aminoethylaminoethylaminopropyl-, Methylaminopropyl-, n-Butylaminopropyl-, Cyclohexylaminopropyl- und/oder Phenylaminopropyl-Gruppen und (ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und (iii) gegebenenfalls Methyl-, Ethyl-, Vinyl-, Propyl-, Isobutyl-, Octyl-, Hexadecyl- oder Phenyl-Gruppen bestehen.

4. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Siedepunkt  $> 200^\circ\text{C}$ .
5. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Flammpunkt  $> 100^\circ\text{C}$ .

6. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach den Ansprüchen 1 bis 5 durch gezielte Hydrolyse, wobei man als Komponente A mindestens ein Aminopropyl-funktionelles Trialkoxysilan oder ein Aminopropylfunktionelles Methyltrialkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente B mindestens ein Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenyltrialkoxysilan und/oder Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkylmethyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenylmethyltrialkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente C ein Tetraalkoxysilan einsetzt, die Komponenten A, gegebenenfalls B und gegebenenfalls C nacheinander oder in Mischung unter Einsatz von 0,6 bis 1,2 mol Wasser pro 1 mol Si und der 0,1- bis 5fachen Gewichtsmenge an Methanol oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alk-

# DE 198 49 308 A 1

oxysilane, bei einer Temperatur von 10 bis 95°C geätzt hydrolysiert sowie kondensiert und nachfolgend den eingesetzten sowie bei der Umsetzung freigewordenen Alkohol bei Normaldruck oder unter vermindertem Druck und einer Sumpftemperatur bis 120°C destillativ aus dem Produktgemisch entfernt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A, B und C in einem molaren Verhältnis A : B : C von 1 : 0 : 0 bis 1 : 10 : 0 oder von 1 : 0 : 0 bis 1 : 0 : 10 oder von 1 : 0 : 0 bis 1 : 10 : 10 ein-

setzt.  
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxysilane mit Methoxy- oder Ethoxy-Gruppen entsprechend dem als Löse- bzw. Verdünnungsmittel verwendeten Alkohol einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse und Kondensation unter Normaldruck bei einer Temperatur von 10 bis 95°C durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die destillative Aufarbeitung der Produktmischung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 120°C unter Normaldruck und/oder vermindertem Druck durchführt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das nach destillativer Aufarbeitung erhaltene Produkt weniger als 5 Gew.-% der eingesetzten Komponenten A, B und C und weniger als 1 Gew.-% an freien Alkoholen enthält.

12. Verwendung eines Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach den Ansprüchen 1 bis 11 als Haftvermittler in Kleb- und Dichtstoffen, zur Modifizierung und Vernetzung organischer Harze, als Bindemittel in Farben und Lacken, zur Beschichtung von Glasfasern, als Haftvermittler in gefüllten thermoplastischen Compounds, für die Behandlung von mineralischen, organischen und metallischen Oberflächen, zur Hydrophobierung von Oberflächen, zur Oberflächenmodifizierung pulverförmiger Stoffe sowie zur Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten.